

Marking raw material by adding matrix contg. marking element(s)

Publication number: DE19507301 (A1)

Publication date: 1996-09-05

Inventor(s): HUBER ANTON DIPL PHYS [DE] +

Applicant(s): PICOLAB OBERFLAECHE UND SPURE [DE] +

Classification:

- international: G01N23/222; G01N31/22; G01N23/22; G01N31/22; (IPC1-7): G01N23/222; G01N33/58; G21H5/02

- European: G01N23/222; G01N31/22

Application number: DE19951007301 19950302

Priority number(s): DE19951007301 19950302

Abstract of DE 19507301 (A1)

Raw material is marked for identification purposes by adding trace amts. of a matrix material chosen from H, Li, Be, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, Cl, Ti, V, Nb, Rb, Tl, Pb, Bi and at least one marking element from Na, P, S, Sc, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Th, U. The marking element is activated by exposure to neutron radiation and recorded on a detector.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 07 301 A 1

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 23/222
G 01 N 33/58
G 21 H 5/02

21 Aktenzeichen: 195 07 301.0
22 Anmeldetag: 2. 3. 95
23 Offenlegungstag: 5. 9. 96

- 71 Anmelder:
Picolab Oberflächen- und Spurenanalytik GmbH,
80339 München, DE
- 74 Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München
- 72 Erfinder:
Huber, Anton, Dipl.-Phys., 81247 München, DE
- 36 Entgegenhaltungen:
AKERMANN, Karol: Anwendung von Leitisotopen in
der chemischen Industrie und der Hüttenindustrie,
Chemie-Ing.-Techn., 43. Jg. 1971/Nr. 22,
S. 1204-1211;
LUX, Franz: Anwendung der Aktivierungsanalyse in

der Biochemie, Fresenius Z. anal. Chemie 243 (1968)
S. 108-125;
SCHNIER, C.: Die Aktivierungsanalyse mit Reaktor-
neutronen am FRG, Sonderdruck aus G.A. Röbert
(Hg.): 25 Jahre Forschungsreaktoren Geesthacht -
Vorträge gehalten auf einer Vortragsveranstaltung
am 09. November 1983 in Geesthacht. GKSS 83/E/82.
Geesthacht 1985, S. 83-105;
SAUERWEIN, K. et al.: Spurennachweise mit Hilfe
radioaktiver Isotope, VDI-Z. 100 (1958) Nr. 13, 1. Mai,
S. 551-558;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Verfahren zur Markierung und Identifizierung von Stoffen
- 57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Markierung und
Identifizierung von Stoffen, wobei die Stoffe mit Spuren von
Markierungselementen versehen werden. Die Stoffe beste-
hen im wesentlichen aus einer bestimmten Gruppe von
Matrixelementen und zumindest einem Element einer be-
stimmten Gruppe von Markierungselementen. Zur Identifi-
zierung wird eine Probe des markierten Stoffes einer
Neutronenstrahlung zur Aktivierung ausgesetzt. Die in der
Aktivierung enthaltenen Elemente werden anschließend mit
einem Detektor bestimmt.

DE 195 07 301 A 1

DE 195 07 301 A 1

1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Markierung und Identifizierung von Stoffen.

Die Notwendigkeit der Identifizierbarkeit von Stoffen ist vielerorts gegeben. So wird beispielsweise die Ausbreitung von Grundwasser dadurch festgestellt, daß dem Grundwasser bestimmte Farbstoffe zugesetzt werden, anhand derer sich die Ausbreitung feststellen läßt. Eine derartige Beimengung von Farbstoffen ist aber unerwünscht, da der Verbraucher das entsprechend eingefärbte Wasser für verunreinigt hält und nicht mehr abnehmen will.

Auch bei der Identifizierung von Materialien dahingehend, aus welchem Herstellbetrieb sie stammen, wird bereits versucht, diese anhand von beispielsweise aus dem Fabrikationsprozeß herrührenden typischen Stoffkombinationen zu erkennen. Dabei werden verschiedenste Analysemethoden angewandt. Hier besteht allerdings der Nachteil, daß es auch eine Vielzahl von industriell hergestellten Stoffen gibt, die später nicht mehr eindeutig identifizierbar sind. Mit anderen Worten können diese Stoffe hinterher nicht mehr einem bestimmten Hersteller zugeordnet werden.

Eine Beimengung von Substanzen zur Identifizierung ist in der Regel deshalb nicht wünschenswert, da hier die chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der Stoffe verändert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Markierung und Identifizierung von Stoffen an die Hand zu geben, bei denen die zu identifizierenden Stoffe unzugewandelt gekennzeichnet werden können, wobei deren chemische und physikalische Eigenschaften nicht verändert werden und wobei diese Stoffe hinterher sicher wieder identifizierbar sind.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren nach den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Demnach werden bestimmte Stoffe mit Spuren von Markierungselementen versehen, wobei die Stoffe aus dem im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Matrixelementen bestehen. Die Markierungselemente bestehen zumindest aus einem Element der im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Gruppe. Eine Probe des entsprechend markierten Stoffes wird dann zur Identifizierung einer Neutronenstrahlung zur Aktivierung ausgesetzt und die in der aktivierten Probe enthaltenen Elemente werden anschließend mit einem Detektor bestimmt. Diese Meßmethode ist als Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bereits bekannt.

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) beruht auf der Wechselwirkung von Neutronen mit den Atomkernen einer Probe. Durch Bestrahlung von Neutronen werden stabile Isotope in radioaktive Isotope umgewandelt, die mit einer charakteristischen Halbwertszeit zerfallen. Die beim Zerfall emittierte γ -Strahlung wird beispielsweise mit einem Germanium-Halbleitendetektor gemessen. Die Energie der γ -Linien erlaubt die Identifizierung der radioaktiven Isotope. Die Intensität der γ -Linien läßt auf die Mengen der ursprünglich vorhandenen Atomkerne schließen.

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist ein hochempfindliches Verfahren, das in Einzelfällen Konzentrationen bis 10^{-16} g/g nachweisen kann. Diese Empfindlichkeit wird jedoch nur für Proben erreicht, die aus nicht oder nur schlecht aktivierbaren Elementen bestehen und keine Spuren an gut aktivierbaren Elementen besitzen. Diese Eigenschaft macht sich die hier

2

vorliegende Erfindung zunutze, da die Neutronenaktivierungsanalyse zur Analyse von Reinstmaterialien mit geeigneten Matrixelementen, wie beispielsweise Silizium, Siliziumdioxid, Quarz, Graphit und Kunststoff angewandt wird.

Neben dieser enormen Empfindlichkeit bietet die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) eine Reihe spezifischer Eigenschaften, die sich in der Anwendung sehr vorteilhaft auswirken. Hierzu zählt in erster Linie die Möglichkeit, sehr große Proben ohne weitere Zerteilung zu analysieren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Neutronen keine elektrische Ladung besitzen und die Probe nahezu ungehindert durchdringen. Die γ -Strahlung wird zwar durch das Probenmaterial stärker geschwächt als die Neutronen, ein empfindlicher Nachweis ist dennoch für Probenvolumina bis zu einigen Litern möglich. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit ist andererseits auch die Analyse von sehr kleinen Proben im Mikrogrammbereich möglich.

Da die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) auf einer rein nuklearen Wechselwirkung beruht, spielt für die Analyse weder der physikalische noch der chemische Zustand der Proben eine Rolle. Es können sowohl feste als auch flüssige Proben untersucht werden. Die Anwendung wird lediglich durch bestrahlungs- und sicherheitstechnische Randbedingungen beschränkt. Dies erlaubt nicht nur eine flexible Handhabung, sondern ermöglicht auch eine besonders einfache und zuverlässige Kalibrierung.

Eine wichtige Eigenschaft ist die inhärente Zuverlässigkeit der Ergebnisse, die die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) als Referenzmethode prädestinieren. Durch die Unabhängigkeit von Umgebung und chemischem Zustand sind die Fehlerinflüsse begrenzt und gut kontrollierbar. Dies führt zu Ergebnissen, die frei von systematischen Fehlern sind.

Vorteilhafte Ausbildungen des Hauptanspruchs ergeben sich aus den sich an diesen anschließenden Unteransprüchen. Demnach werden die Markierungselemente in einer Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-9} g/g-Matrixmaterial zugemischt. Bei diesen geringen Konzentrationen der erfindungsgemäß verwendeten Markierungselemente ist es gewährleistet, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften des markierten Stoffes nicht beeinflußt sind.

Vorteilhaft ist es, wenn das Markierungselement zu einem vorher festgelegten Massenanteil bezogen auf die Masse des Matrixmaterials zugegeben wird. Dabei werden natürlich nur solche Markierungselemente zugegeben, die in dem zu kennzeichnenden Stoff aufgrund des Herstellungsprozesses oder von Natur aus nicht vorhanden sind. Aufgrund dieser bevorzugten Maßnahme läßt sich nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Analyse vornehmen. So kann beispielsweise festgestellt werden, ob der ursprünglich entsprechend markierte Stoff zwischenzeitlich mit anderen Stoffen vermischt oder vermindert wurde. Es läßt sich auch feststellen, zu welchem Anteil der Stoff mit anderen Stoffen vermischt oder vermindert wurde.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß mehrere Markierungselemente in einem bestimmten Verhältnis zueinander als Markierungssubstanz eingesetzt werden.

Hierbei ergibt sich ein bestimmter Identifizierungsschlüssel der Sicherheit davor gewährt, daß eine entsprechende Markierung beispielsweise von anderen Herstellern nachgeahmt wird. Bei einem derartigen Markierungsschlüssel, der beispielsweise aus drei oder

mehr Elementen besteht, die in einem vorher festgelegten Mischungsverhältnis zueinander beigemischt werden, ist der Schutz vor unerwünschten Nachahmern wesentlich erhöht. Zusätzlich lassen sich durch derartige Markierungsschlüssel bestimmte Produktionsorte bzw. Produktionszeitpunkte, beispielsweise für Kunststoffe, Graphitelektroden, Nahrungsmittel, oder aber auch Verursacherorte bzw. Verursacherzeitpunkte, beispielsweise für Abwasser, feststellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft zur Kennzeichnung und Identifizierung von Silizium, Siliziumoxid, Wasser bzw. Abwasser, Öl bzw. Ölprodukten, Kunststoffen, Graphit oder Nahrungsmitteln verwenden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Markierung und Identifizierung von Stoffen,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Stoffe mit Spuren von Markierungselementen versehen werden, wobei die Stoffe im wesentlichen aus einem oder mehreren der folgenden Matrixelemente bestehen:

H, Li, Be, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, Cl, Ti, V, Nb, Rh, Tl, Pb, Bi,

und wobei die Markierungselemente zumindest ein Element der folgenden Gruppe enthalten:

Na, P, S, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Th, U,

daß eine Probe des markierten Stoffes einer Neutronenstrahlung zur Aktivierung ausgesetzt wird und daß die in der aktivierten Probe enthaltenen Elemente anschließend mit einem Detektor bestimmt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierungselemente in einer Größenordnung von 10^{-13} bis 10^{-6} g/g-Matrixmaterial, vorzugsweise 10^{-12} bis 10^{-8} g/g-Matrixmaterial, zugemischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Markierungselement zu einem vorher festgelegten Massenanteil bezogen auf die Masse des Matrixmaterials zugegeben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Markierungselemente in einem bestimmten Verhältnis zueinander als Markierungssubstanz eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Kennzeichnung und Identifizierung von Silizium, Siliziumoxid, Wasser bzw. Abwasser, Öl, Kunststoffen, Graphit oder Nahrungsmitteln verwendet wird.

- Leerseite -